

(The English Partial translation of Japanese Patent LAID-OPEN  
Publication No. 59-181413)

- (19)The Japanese Patent Office
- (12)Patent Publication
- (11)Publication No. 59-181413
- (43)Laid-opening date: October 15, 1984
- (54)entitled: TANTALUM OXIDE TRANSPARENT DIELECTRIC FILM AND  
PRODUCTION PROCESS THEREOF
- (21)Japanese Patent Application No. 58-53977
- (22)Filing date: March 31, 1983
- (72)Inventor(s): Nobuo KIMURA, et al
- (71)Applicant: Nippon Soda Co., Ltd.

Claim(s)

1. A tantalum oxide transparent dielectric film consisting of two or more tantalum oxide thin films and having a total thickness of 1,500 to 6,000 Å, a transmittance obtained by excluding reflectance of 90 % or more and a dielectric constant at 1 kHz of 20 or more.
2. A process for producing a tantalum oxide transparent dielectric film, comprising applying an organic solvent solution containing an organic tantalum compound and 0.05 to 3 mols of nitric acid based on 1 atom of tantalum to a substrate, baking it by heating, and repeating the application of the above organic solvent solution and baking two times or more.
3. The process for producing a tantalum oxide transparent dielectric film according to claim 2, wherein the organic tantalum compound is at least one selected from the group consisting of tantalum alkoxides and organic tantalum compounds obtained by reacting a tantalum alkoxide with 1 to 5 molar equivalents of a chelating agent based on 1 atom of tantalum of the alkoxide.
4. The process for producing a tantalum oxide transparent dielectric film according to claim 2, wherein the organic

solvent is at least one selected from the group consisting of a lower alcohol having 1 to 5 carbon atoms, lower alkyl ester of nitric acid and lower alkyl ester of acetoacetic acid.

5. The process for producing a tantalum oxide transparent dielectric film according to claim 2, wherein the content of the organic tantalum compound in the coating solution is 15 wt% or less in terms of  $Ta_2O_5$ .

6. The process for producing a tantalum oxide transparent dielectric film according to claim 2, wherein the coating solution is applied to the substrate by dipping, spraying or spinner coating.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—181413

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 B 5/14  
C 01 G 35/00

識別記号

庁内整理番号  
A 8222—5 E  
7202—4 G

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月15日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 酸化タンタル透明誘電体膜およびその製造方法

神奈川県中郡大磯町高麗2—6—23

⑮ 特 願 昭58—53977

⑯ 発 明 者 加藤石生

⑰ 出 願 昭58(1983)3月31日

神奈川県中郡二宮町山西1438—15

⑱ 発 明 者 木村信夫

⑰ 出 願 人 日本曹達株式会社

神奈川県中郡大磯町高麗2—6—23

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑲ 発 明 者 有泉彰

⑲ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

酸化タンタル透明誘電体膜およびその製造方法

## 2 特許請求の範囲

1 酸化タンタル薄膜を2層以上積層した多層膜からなり、合計厚さが1800～6000Å、反射率を低減した光透過率が90%以上、かつ1 KHzにける比誘電率が20以上であることを特徴とする酸化タンタル透明誘電体膜

2 有機タンタル化合物と、タンタル1原子当り0.05～3モルの硝酸とを含有する有機希酸溶液を基板上に塗布法により塗布した後、加熱焼成し、ついで当該有機希酸溶液の塗布および加熱焼成を2回以上繰返すことを特徴とする酸化タンタル透明誘電体膜の製造方法

3 有機タンタル化合物が、タンタルアルコキシド類およびタンタルアルコキシド類と当該タンタルアルコキシドのタンタル原子1個当り1～5モル当量のキレート化剤とを反応して得られる有機

タンタル化合物の群から選ばれる1種または2種以上である特許請求の範囲第2項記載の酸化タンタル透明誘電体膜の製造方法

4 有機希酸がC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>の低級アルコール類、酢酸の低級アルキルエステル類、アセト酢酸の低級アルキルエステル類の群から選ばれる1種または2種以上である特許請求の範囲第2項記載の酸化タンタル透明誘電体膜の製造方法

5 塗布液中の有機タンタル化合物濃度がTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算15wt%以下である特許請求の範囲第2項記載の酸化タンタル透明誘電体膜の製造方法

6 塗布液の基板への塗布法がディッピング法、スプレー法、スピナー法のいずれかである特許請求の範囲第2項記載の酸化タンタル透明誘電体膜の製造方法

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、透明誘電体膜、特にディスプレイ用として利用可能な酸化タンタル多層膜体からなる透明誘電体膜およびその製造方法に関する。酸化タンタル薄膜体は、高い屈折率を有し光学的

な光反射防止膜として利用されている。また、比較的高い誘電率を有するため薄膜コンデンサー、ディスプレイ用への応用が提案されている。酸化タンタル薄膜体、特にディスプレイ用に使用する透明誘電体膜の蒸着法による製造方法が特開昭52-4236号公報に、スパッタリング法による製造方法がJapanese Journal of Applied Physics 21 67, 1028~1031 ('82)に開示されている。しかしながら、前記方法および一般的な薄膜体の製造方法であるCVD法、陽極酸化法等において得られる酸化タンタル薄膜体は膜厚が数百オングストロームと極めて薄く導通を生じ易く、耐久性のある透明誘電体膜の工業的な製造方法として採用するには不適当であるばかりでなく、その製造設備が複雑で高価であり、かつその操作も極めて煩雑である。大型かつ大量の薄膜体の製造に適した方法としてダイップニング法、スプレー法、スピナー法等の塗布が一般に採用されており、タンタルアルコキシドを原料とする酸化タンタル光反射防止膜の製造方法が特開昭55-9484号公報、

- 3 -

KH<sub>5</sub>における比誘電率が20以上であることを特徴とする酸化タンタル透明誘電体膜である。本発明において、酸化タンタル透明誘電体膜は、有機タンタル化合物と、タンタル1原子当り0.05~3モルの硝酸とを含む有機溶媒溶液を基板上に塗布法により塗布した後、加熱焼成し、ついで当該有機溶媒溶液の塗布および加熱焼成を2回以上繰返すことにより製造される。

本発明の酸化タンタル透明誘電体膜の製造方法において、主原料である有機タンタル化合物として、タンタルアルコキシド類たとえばタンタルのメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等、および、タンタルアルコキシド類と当該タンタルアルコキシドのタンタル原子1個当り1~5モル当量のキレート化剤たとえばアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等の $\alpha$ -または $\beta$ -ジケトン類、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸、アセチルギ酸、ベンゾイルギ酸等の $\alpha$ -または $\beta$ -ケトン酸類、該ケトン酸類の低級アルキルエステル類、グリコール酸、乳酸、

- 5 -

## 特開昭59-181413(2)

特開昭55-10455号公報、ヨーロッパ特許0008215号明細書等に提案されている。しかしながら、前記提案された方法は、厚さ1000Å以下の光反射防止膜を対象とする方法であり、高誘電率の要求されるディスプレイ用透明誘電体膜の製造方法に適用することはできない。ディスプレイ用透明誘電体膜には、光透過率が高く均質で、かつ導通がなく高誘電率を有することが要求される。

本発明は、ディスプレイ用透明誘電体膜に適した酸化タンタル多層薄膜体およびその製造方法を提供することをその目的とする。本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、有機タンタル化合物と、硝酸とを含む有機溶媒溶液を原料とし、基板上に酸化タンタル薄膜を塗布により多層に形成させて得られた酸化タンタル多層薄膜体が高い光透過率を有し、かつ導通がなく高誘電率を有することを見出し本発明を完成した。

本発明は、酸化タンタル薄膜を2層以上積層した多層膜からなり、合計厚さが1500~6000Å、反射率を排除した光透過率が90%以上、かつ1

- 4 -

$\alpha$ -オキシ酸類、ヒドロアクリル酸等の $\alpha$ -または $\beta$ -オキシ酸類、該オキシ酸類の低級アルキルエステル類、シアセトンアルコール、アセトイン等の $\alpha$ -または $\beta$ -オキシケトン類、グリコールアルデヒド、アルドール等の $\alpha$ -または $\beta$ -オキシアリデヒド類、グリシン、アラニン等の $\alpha$ -アミノ酸類、アミノエチルアルコール等の $\alpha$ -または $\beta$ -アミノアルコール類等との反応によって得られる有機タンタル化合物の1種または2種以上を用いる。中でも低湿分解性でかつ安価な、タンタルアルコキシド類および、大気中において比較的安定な、タンタルアルコキシド類と $\beta$ -ジケトン類またはオキシ酸類との反応生成物が好ましく用いられる。硝酸は、タンタル原子1個当り0.05~3モル好ましくは0.1~2モルを用いるが、タンタル原子1個当りの水が3モル以下に保持することが有機タンタル化合物の安定性を維持する上で好ましい。また有機溶媒としては、使用する有機タンタル化合物を溶解可能なものであればいずれをも使用することができ、沸点が低く比較的

- 6 -

酸で分解するメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール類、アセチルアセトン等のβ-ジクトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセチル酢酸メチル、アセチル酢酸エチル等のエステル類、およびこれらの混合溶液が好ましく用いられる。

本発明の酸化タンタル透明誘電体膜の製造方法において、酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )換算濃度15wt%以下の有機タンタル化合物と硝酸とを含有する有機溶液溶液を電極、好ましくは透明電極を設けたガラス基板上に、ディッピング法、スプレー法、スピナー法等の塗布法により塗布した後、200～600℃の温度に加熱焼成し、ついで当該有機溶液溶液の塗布および加熱焼成を2～5回繰返す。当該有機溶液溶液中の $Ta_2O_5$ 換算濃度を変化させることにより、1回の塗布で形成される酸化タンタル薄膜の厚さをコントロールすることができるが、15wt%を超えると1回の塗布で形成される酸化タンタル薄膜の厚さが厚くなり過ぎクラック等の発生が起る可能性があるため好まし

- 7 -

くはない。塗布法として、均質かつ均一な膜厚の膜の得られ易い、かつ大型の基板の大量処理が可能なディッピング法が好ましく採用される。加熱焼成温度は、使用する有機タンタル化合物および有機溶液の種類特にそれらの分解温度により異なるが通常200～600℃である。加熱焼成温度が200℃未満では分解が完全に終了せず、得られる酸化タンタル透明誘電体膜の特性の経時変化が大きく、また600℃を超えると酸化タンタルの結晶化が進行し、結晶粒界を通しての導通を生ずるので好ましくない。さらに1回の有機溶液溶液の塗布および加熱焼成では、得られる酸化タンタル薄膜の厚さが1000Å以下と薄くかつピンホール等の欠陥を有しており、導通を生じおいて誘電体膜として使用することができない。2回以上の有機溶液溶液の塗布および加熱焼成の繰返しにより第1層目あるいは下位層のピンホール等の欠陥を補修すると共に厚さ1500Å以上、比誘電率20以上のディスプレイ用に適した透明な誘電体膜を得ることができる。有機溶液溶液の塗布およ

特開2003-181413(3)

び加熱焼成の5回を超える繰返し回数は、特別な特性の向上が認められない。

- 8 -

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は下記実施例により何等限定されるものではない。

実施例1

タンタルエトキシド: $Ta(OEt)_5$  2.0gと、61%硝酸: $HNO_3$  1.85g(0.36モル/ $Ta$ )とをエタノール68.2gに溶解し、 $Ta_2O_5$ 換算濃度12wt%溶液を調整した。酸化インジウム(ITO)基板上に、ディッピング法により、20cm/minの引上げ速度で前記溶液を塗布した後加熱焼成し、溶液の塗布および加熱焼成を繰返し、酸化タンタル薄膜の透明な多層膜を得た。得られた多層膜の波長400～800nmの光透過率は反射率を除いていずれも90%以上であった。得られた多層膜上にAuをスパッタリングして1cmの上部電極を取付けた。Auの表面抵抗は8～10Ω/□であった。下部電極のITOおよび上部電極Au上に銀ペーストによりリード線を取り出し、LCRメーターにより誘電率を測定した。得られた酸化タンタル多層膜の膜厚および焼成温度ならびに1kHzにおける

- 9 -

- 10 -

比誘電率、 $\tan \delta$ および比抵抗を比較例と共に第1表に示す。

第 1 表

	符号	膜層数	焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	膜厚( $\text{\AA}$ )	比誘電率	$\tan \delta$	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例	1-1	3	200	3000	25	0.08	$>10^9$
	1-2	2	300	2000	26	0.07	$>10^9$
	1-3	3	300	3000	27	0.06	$>10^9$
	1-4	4	300	4000	27	0.05	$>10^9$
	1-5	2	400	2000	27	0.02	$>10^9$
	1-6	3	400	3000	27	0.02	$>10^9$
比較例	1-1	1	200	1000	導通	—	—
	1-2	1	300	1000	導通	—	—
	1-3	1	400	1000	導通	—	—

特開昭59-181413(4)

## 実施例 2

タンタルエトキシドと硝酸との比率を変え、以下実施例1と同様に処理して酸化タンタル多層薄膜体を得た。得られた酸化タンタル多層薄膜体の波長400～800nmの光透過率は反射率を控除していずれも90%以上であった。また得られた酸化タンタル多層薄膜体の電気特性を実施例1と同様に処理して測定した。結果を第2表に示す。

第 2 表

番号	硝酸量 (モル $\text{HNO}_3$ / $\text{Ta}$ )	膜層数	焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	膜厚 ( $\text{\AA}$ )	比誘電率	$\tan \delta$	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
2-1	0.1	3	400	3000	26	0.02	$>10^9$
2-2	1.0	4	300	5000	27	0.05	$>10^9$
2-3	2.0	3	400	4000	25	0.01	$>10^9$

-11-

## 実施例 3

有機タンタル化合物、有機溶媒、および塗布法を変えて、酸化タンタル多層薄膜体を得た。硝酸量はいずれも0.36モル $\text{HNO}_3/\text{Ta}$ とした。得られた多層薄膜体の波長400～800nmの光透過率は反射率を控除していずれも90%以上であった。また得られた酸化タンタル多層薄膜体の電気特性を実施例1と同様に処理して測定した。結果を第3表に示す。

-12-

-13-

-76-

特開2005-181413(5)

第 3 表

番号	有機タンタル化合物		有機溶媒	塗布法	膜厚数	形成温度 (℃)	膜厚 (Å)	比誘電率	tan δ	比抵抗 Ω・cm
	タンタル アルコキシド	キレート化剤/モル比 /OR)								
3-1	エトキシド	乳酸 / 2	エタノール	ディップ ピング	3	400	3000	27	0.05	> 10 <sup>9</sup>
3-2	エトキシド	アセチルアセトン / 3	エタノール 酢酸エチル	スプレー	4	300	4000	26	0.03	> 10 <sup>9</sup>
3-3	イソプロポキシド	—	ブタノール	ディップ ピング	5	500	5000	27	0.01	> 10 <sup>9</sup>
3-4	イソプロポキシド	アセチルアセトン / 5	アセチルアセトン	スピナー	3	300	3000	25	0.03	> 10 <sup>9</sup>
3-5	イソプロポキシド	乳酸 / 3	エタノール 酢酸エチル	ディップ ピング	2	450	2000	25	0.07	> 10 <sup>9</sup>
3-6	ブトキシド	—	エタノール	スプレー	3	550	3000	27	0.05	> 10 <sup>9</sup>
3-7	ブトキシド	乳酸 / 1	イソプロパノール	ディップ ピング	3	500	3000	27	0.03	> 10 <sup>9</sup>
3-8	ブトキシド	アセチルアセトン / 2	エタノール アセト酢酸メチル	ディップ ピング	5	500	5000	27	0.02	> 10 <sup>9</sup>

出願人 日本曹達株式会社

代理人 伊藤 晴之

横山 吉英